

LOW DIELECTRIC CONSTANT FILM AND SEMICONDUCTOR ELEMENT WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT FILM

Publication number: JP2001237240

Publication date: 2001-08-31

Inventor: NARITA TAKENORI; NOBE SHIGERU; SAKURAI HARUAKI; TERADA NOBUKO

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: H01L21/768; H01L21/312; H01L21/316; H01L23/522;
H01L21/70; H01L21/02; H01L23/52; (IPC1-7):
H01L21/312; H01L21/316; H01L21/768

- European:

Application number: JP20000052080 20000223

Priority number(s): JP20000052080 20000223

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001237240

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low dielectric constant film with good mechanical strength and a wide process margin for improving CMP withstanding strength and realizing high performance, high reliability, and high yield in LSI when the film is used as an interlayer insulating film of a semiconductor element. **SOLUTION:** A film with a film thickness of 0.5 to 0.6 μ m is formed on a silicon wafer. The film has film hardness DHT115 of 0.7 GPa or above when measured with load of 10 mg, and relative dielectric constant of 2.5 to 3.0 when measured at 1 MHz. The semiconductor element has the low dielectric constant film as an interlayer insulating film for multi-layer wiring.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-237240

(P2001-237240A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/312

21/316

21/768

識別記号

F.I.

テマコート(参考)

H 0 1 L 21/312

C 5 F 0 3 3

21/316

G 5 F 0 5 8

21/90

S Q

(21)出願番号

特願2000-52080(P2000-52080)

(22)出願日

平成12年2月23日(2000.2.23)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 成田 武憲

茨城県日立市東町四丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 野部 茂

茨城県日立市東町四丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低誘電率膜及びこの低誘電率膜を有する半導体素子

(57)【要約】

【課題】高い機械強度を有し、半導体素子の層間絶縁膜として適用することにより、C M P耐性が向上し、広いプロセスマージンを確保でき、L S Iの高性能化、高信頼性、高歩留りが達成される低誘電率膜を提供する。

【解決手段】シリコンウエハー上に膜厚0.5~0.6 μmの膜を形成し、荷重10mgで測定した時の膜の硬度D H T_{10%}が0.7GPa以上で、1MHzで測定した比誘電率が2.5~3.0である低誘電率膜及びこの低誘電率膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体素子。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンウエハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬度DHT_{15s}が0.7GPa以上で、1MHzで測定した比誘電率が2.5～3.0である低誘電率膜。

【請求項2】有機基を有するポリシロキサンからなる膜である請求項1記載の低誘電率膜。

【請求項3】ポリシロキサン塗布液を用いたスピンドル法によって形成された膜である請求項1又は2記載の低誘電率膜。

【請求項4】請求項1、2又は3記載の低誘電率膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子用の層間絶縁膜として有用な低誘電率膜及びこの低誘電率を有する半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化による配線の微細化とともに、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO₂膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。現在実用化されている低誘電率膜としては、比誘電率が3.5程度のSiOF膜(CVD法)があげられる。比誘電率が2.5～3.0の絶縁膜としては、有機SOG(Spin On Glass)膜、有機ポリマー等が有力と考えられており、LSIの層間絶縁膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0003】LSIの層間絶縁膜に適用する低誘電率膜に要求される特性としては、耐熱性、プラズマ耐性、機械強度等の特性があげられる。微細化したLSIの多層配線工程においては、グローバル平坦化のため、CMP(Chemical Mechanical Polishing)が必須であり、機械強度は特に重要な特性となる。比誘電率が2.5～3.0の低誘電率膜として有力と考えられている有機SOG、有機ポリマーは、従来のCVDで形成したSiO₂膜やSiOF膜よりも誘電率は低いが、膜の機械強度が低いことが問題となっている。

【0004】CMP工程において絶縁膜の機械強度が影響する特性としては、CMP時の応力による剥がれ、異物による傷、ダマシングロセスにおけるメタルCMP時のエロージョン(絶縁膜の削れ)等があげられる。これらについて、膜の機械強度の改善により特性が顕著に改善することが報告されている。LSIの高性能化に寄与する低誘電率絶縁膜を用い、高歩留り、高信頼性を達成するため、低誘電率膜の機械強度の改善が強く望まれて

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比誘電率が2.5～3.0で、LSIのCMP工程に耐える機械強度を有する低誘電率膜及びこれを用いたLSIの高性能化と、高信頼性、高歩留りを達成する半導体素子を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリコンウエハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬度DHT_{15s}が0.7GPa以上で、1MHzで測定した比誘電率が2.5～3.0である低誘電率膜及びこの低誘電率膜を多層配線の層間絶縁膜として用いた半導体素子に関する。

【0007】薄膜の硬度測定値は基盤の影響をうけるため、硬度が同じ膜でも膜厚によって得られる値が異なる。そのため、薄膜の硬度を比較するためには、膜厚を揃える必要があり、本発明の検討では、膜厚を0.5～0.6μmに揃えて測定を行った。従って、膜厚0.5～0.6μmという制限は測定のための条件で、本発明の低誘電率膜を適用する際の膜厚を制限するものではない。

【0008】0.5～0.6μmの薄膜の硬度測定には、ナノインデンテーション・テスターと呼ばれる市販の装置を用いることができる。この方法では、ダイヤモンド圧子を微少荷重で薄膜表面に押込んだ時の、荷重と押込み深さから膜の硬度が計算される。硬度は、「硬さ=試験荷重/試料と圧子の接触面積」で定義され、稜間角115°の三角錐圧子を用いた時の硬度DHT_{15s}は、測定によって得られる「押込み荷重」と「押込み深さ」から以下の式で計算される。

$$DHT_{15s} = 0.0379 \cdot F / (h^2) \quad (Pa)$$

F : 押込み荷重 (N)
h : 押込み深さ (m)

【0009】比誘電率2.5～3.0の低誘電率膜としては、有機SOG膜、有機ポリマーが有力と考えられているが、機械強度という点では、SiO₂骨格を有する有機SOG膜の方が有利である。有機SOG膜の塗布液としては、アルコキシランの部分加水分解縮合物の溶液が用いられる。塗布液の製造法としては、例えば、アルコキシラン類を、溶剤および触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸などの有機酸等が使用できる。通常、生成物の分子量を、ゲルパーキューションクロマトグラフィ(GPC)により求めた標準ポリスチレン換算重量平均分子量で500～1000の範囲に設定するのが、熱分解性ポリマーとの相溶性、溶剤への溶解性の観点から好ましい。ついで必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去

40

い。

【001.0】アルコキシシラン類としては例えば以下のものが使用可能である。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テラブロポキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロブチルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシリトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロブチルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシリルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシランなどの含フッ素アルコキシシラン類、γ-アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アグリシドキシプロピルエトキシシランなどのエポキシシラン類、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどの脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどの含芳香環アミノシラン類。

【001.1】加水分解縮合反応及び塗布液に用いる溶剤としては例えば以下のものが使用可能である。メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールシアセテート等のグリコールアセテート系溶媒、N,N-メチル-2ピロリドン等のアミド系溶媒、グリコールエーテル系溶媒等。

【001.2】有機SOG膜の作製方法としては、スピニコート法を用いるのが一般的である。例えば、スピニコート後、ホットプレートでプリベークを行ない、最後に炉を用いて最終硬化を行なう。プリベークは通常50～350℃の温度で、2～3枚のホットプレートを用いて低温から段階的に行なう。最終硬化温度は400～450℃で、雰囲気は、有機基の分解を防ぐため、通常は窒素雰囲気を用いる。

【001.3】有機SOG膜の誘電率は一般に有機含有量が多いほど低下するが、逆に有機含有量が多いと膜の強度は低下する。そのため、低誘電率と高い機械強度を両立させるためには、組成の最適化が重要となる。メチルシリコンオイル、シリコンエーテル、アセチルシリコ

シラン0～0.25モルを添加した組成において、高い機械強度と低誘電率が両立可能である。この組成で、シリコンエーハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬度DHT

₁₁₅ が、0.7GPa以上で、1MHzで測定した比誘電率が2.5～3.0という特性が得られる。また、メチルトリアルコキシシラン1モルに対し、テトラアルコキシシラン0.05～0.25モルを添加した場合には、硬度は0.8GPa以上となり、機械強度に特に優れ、比誘電率も本発明の値を示す。

【001.4】有機SOG膜の作製はスピニコート法で行ない、縦形炉を用いて、窒素雰囲気下、425℃で30分の最終硬化が行なわれる。硬度の測定は、ENT-1 10.0 (エリオニクス社製) を用いて行なわれ、1サンプルにつき5回行ない平均値が求められる。比誘電率の測定には、0.1Ω以下の低抵抗シリコンエーハーに0.5～0.6μmの硬化膜を作製したエーハーが用いられる。硬化膜上にA1電極を形成して、A1電極とSiエーハーで形成されるコンデンサーの容量を測定し、膜厚と電極面積から、計算により比誘電率が求められる。容量測定は1MHzで行なわれる。1MHzで測定した比誘電率2.5～3.0の有機基を含有するポリシリコサンからなる膜としては、シリコンエーハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬さDHT₁₁₅ が、0.7～1.3GPaの膜が、機械強度に優れる。

【001.5】

【実施例】(実施例1～5) モノメチルトリエトキシシラン1モルに対し、テトラエトキシシランを0.01～0.2、0.4、0.5モルの比率で用いて、加水分解縮合反応によりポリシリコサン塗布液1～5を得た。フラスコ内でモノメチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシランと溶媒のプロピレングリコールモノプロピルエーテルを混合し、攪拌を行ないながら水で希釈した酢酸を滴下し、反応を行なった。この時、フラスコに冷却管を設置し、ウォーターバスを用いて溶液の温度を60～65℃に制御した。添加した水の量は、用いたアルコキシシランのアルコキシ基と等モルで、酢酸はアルコキシシラン1.0モルに対し、0.01モルとした。塗布液の不揮発分濃度は、必要な膜厚が得られるよう10～20重量%の範囲で調整した。ここで、不揮発分濃度の計算は、シリコサンオリゴマーの加水分解性基が全て縮合してSi-O-Siの結合を形成したと仮定して計算した重量を用いており、以下では全て同じ計算方法を用いた。水と触媒の滴下終了後、4時間程度攪拌し、ウォーターバスを外した。溶液の温度が30℃以下に下がるまで攪拌を行った後、溶液を密閉容器に移して23℃で2日間放置した。その時のシリコサンオリゴマーの分子量をGPCで測定した結果、分子量はサンプル

によってばらつきがあるものの、初期の数段階分で分子量が約1000～1500の範囲で分布している。この結果から、本発明の組成で得られる有機SOG膜の構造は、シリコンエーハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬度DHT₁₁₅ が、0.7～1.3GPaの膜が、機械強度に優れる。

は1000程度、重量平均分子量は1500程度であった。その後は冷凍庫(-18°C)で保管を行なった。

【0016】(比較例1、2)市販のメチルラダータイプのポリシロキサン(東芝シリコン社製 TSR127B)を用い、不揮発分濃度20重量%のトルエン溶剤の塗布液6を作製した。このポリシロキサンのポリスチレン換算の数平均分子量は4000程度、重量平均分子量は8000程度であった。市販のフェニルラダータイプのポリシロキサン(東芝シリコン社製 TSR144)を用い、不揮発分濃度20重量%のキシレン溶剤の塗布液7を作製した。このポリシロキサンのポリスチレン換算の数平均分子量は4000程度、重量平均分子量は10000程度であった。

【0017】塗布液1~7を用いてスピンドル法により塗布膜の形成を行なった。基板はペアのシリコンウェハーを用いた。塗布回転数は、最終硬化後(425°C)の膜厚が、0.5~0.6 μmになるように各塗布液ごとに調整した。スピンドル後は、ホットプレートで150°C/30sec、250°C/30secのペースを連続して行なった。最終硬化は、縦型炉を用いて窒素雰囲気中で、425°C/30minの処理を行なった。

【0018】得られた膜の硬度と比誘電率の測定を行なった。硬度はエリオニクス社製のナノ・インデンテーション・スターENT-1100を用い、最大荷重10mg、負荷速度1mg/secで測定した。測定は1サンプルにつき5回測定し、平均値を求めた。比誘電率は、直径2mmのAl電極を膜上に形成し、Al電極とシリコンウェハーで形成されるキャパシターの容量を測定し、膜厚とAl電極の面積から計算した。容量測定はインピーダンスアナライザを用いて1MHzで行なった。また、膜厚は、エリプソメトリーを用いて測定した。

【0019】硬度と比誘電率の測定結果を表1に示す。塗布液1と塗布液6はポリシロキサンの組成は同じで、*

*比誘電率も等しい結果が得られたが、硬度は顕著に異なることが分かった。塗布液6のポリシロキサンは市販のもので製造方法は不明であるが、ポリシロキサンの合成方法の違いが膜強度に影響していると考えられる。塗布液2~5ではアルコキシシランとしてテトラエトキシシランを添加することで膜硬度が向上しているが、比誘電率の増加は小さい。塗布液7の硬度が低いのは、膜の有機含有量が高いためと考えられる。塗布液2~5においてテトラエトキシシランの代わりに、トリアルコキシシランHSi(O_R)₃(Rは炭素数1~5のアルキル基)を用いても同様の結果が得られた。その場合膜の耐熱性はやや低下するが、膜の硬度及び比誘電率も本発明の範囲となりLSIの層間膜として適用可能な範囲である。

【0020】

【表1】

表1

	塗布液	測定結果	
		硬度(GPa)	比誘電率
実施例	塗布液1	0.75	2.5
	塗布液2	0.86	2.6
	塗布液3	0.96	2.7
	塗布液4	1.05	2.9
比較例	塗布液5	1.25	3.0
	塗布液6	0.45	2.5
	塗布液7	0.25	2.6

【0021】

【発明の効果】本発明の低誘電率膜は、高い機械強度を有するため、半導体素子の層間絶縁膜として適用することにより、CMP耐性が向上し、広いプロセスマージンを確保でき、LSIの高性能化と、高信頼性、高歩留りが達成される。

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 治彰

茨城県日立市東町四丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 寺田 信子

茨城県日立市東町四丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 5F033 QQ74 RR25 SS22 WW00 WW09

XX24

5F058 AA10 AC03 AC10 AF04 AG01

AH02 BA20 BC02 BF46 BH04

BJ02

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成18年9月7日(2006.9.7)

【公開番号】特開2001-237240(P2001-237240A)

【公開日】平成13年8月31日(2001.8.31)

【出願番号】特願2000-52080(P2000-52080)

【国際特許分類】

H 01 L 21/312 (2006.01)

H 01 L 21/316 (2006.01)

H 01 L 21/768 (2006.01)

H 01 L 23/522 (2006.01)

【F-I】

H 01 L 21/312 C

H 01 L 21/316 G

H 01 L 21/90 S

H 01 L 21/90 Q

【手続補正書】

【提出日】平成18年7月20日(2006.7.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

メチルトリアルコキシラン1モル部と、テトラアルコキシラン0～0.25モル部と、を加水分解縮合させて得られる化合物を有する、塗布液。

【請求項2】

メチルトリアルコキシラン1モル部と、テトラアルコキシラン0.05～0.25モル部と、を加水分解縮合させて得られる化合物を有する、塗布液。

【請求項3】

メチルトリアルコキシランと、テトラエトキシランと、を加水分解縮合させて得られる化合物を有する、塗布液。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、比誘電率が2.5～3.0であり、LSIのCMP工程において十分高い硬度を有する低誘電率膜を形成することが可能な塗布液を提供することを目的とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

有機SOG膜の誘電率は一般に有機含有量が多いほど低下するが、逆に有機含有量が多いと膜の強度は低下する。そのため、低誘電率と高い機械強度を両立させるためには、組成の最適化が重要となる。メチルトリアルコキシラン1モルに対し、テトラアルコキシラン0～0.25モルを添加した組成において、高い機械強度と低誘電率が両立可能である。この組成で、シリコンウエハー上に膜厚0.5～0.6μmの膜を形成し、荷重1.0mgで測定した時の膜の硬度DHT115が、0.7GPa以上で、1MHzで測定した比誘電率が2.5～3.0という特性が得られる。また、メチルトリアルコキシラン1モルに対し、テトラアルコキシラン0.05～0.25モルを添加した場合には、硬度は0.8GPa以上となり、機械強度に特に優れ、比誘電率も本発明の値を示す。本発明によれば、比誘電率が2.5～3.0で、LSIのCMP工程に耐える機械強度を有する低誘電率膜及びこれを用いたLSIの高性能化と、高信頼性、高歩留りを達成する半導体素子が提供される。